

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-172618

(43)公開日 平成6年(1994)6月21日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 63/00	N K V	8830-4 J		
B 3 2 B 15/08				
15/20				
C 0 8 G 59/18	N K K	8416-4 J		
C 0 8 K 3/24		7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-330422	(71)出願人	000003296 電気化学工業株式会社 東京都千代田区有楽町 1 丁目 4 番 1 号
(22)出願日	平成 4 年(1992)12月10日	(72)発明者	舟木 幹昌 東京都町田市旭町 3 丁目 5 番 1 号 電気化 学工業株式会社総合研究所内
		(72)発明者	澤 博昭 東京都町田市旭町 3 丁目 5 番 1 号 電気化 学工業株式会社総合研究所内
		(72)発明者	加藤 和男 東京都町田市旭町 3 丁目 5 番 1 号 電気化 学工業株式会社総合研究所内

(54)【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物及びプリント基板

(57)【要約】

【目的】 高誘電率、耐水性、耐熱性に優れた安価なプリント基板の提供。

【構成】 エポキシ樹脂、エポキシ樹脂の硬化剤、チタン酸バリウム系フィラー及びカップリング剤を含有してなるエポキシ樹脂組成物において、上記カップリング剤として、シラン系カップリング剤とチタネート系カップリング剤とを重量比率 6 : 4 ~ 9 : 1 とし、それをエポキシ樹脂とチタン酸バリウム系フィラーの合計 1 0 0 重量部に対し 0 . 5 ~ 2 重量部を含有させてなることを特徴とするエポキシ樹脂組成物、及び金属板の少なくとも片面に上記エポキシ樹脂組成物の硬化物を介して銅箔が積層されてなることを特徴とするプリント基板。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 エポキシ樹脂、エポキシ樹脂の硬化剤、チタン酸バリウム系フィラー及びカップリング剤を含有してなるエポキシ樹脂組成物において、上記カップリング剤として、シラン系カップリング剤とチタネート系カップリング剤とを重量比率 6 : 4 ~ 9 : 1 とし、それをエポキシ樹脂とチタン酸バリウム系フィラーの合計 100 重量部に対し 0.5 ~ 2 重量部を含有させてなることを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

【請求項 2】 金属板の少なくとも片面に、請求項 1 記載のエポキシ樹脂組成物の硬化物を介して銅箔が積層されてなることを特徴とするプリント基板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子機器に用いられるプリント基板を作製する際の絶縁材として好適なエポキシ樹脂組成物及びそれを用いたプリント基板に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、プリント基板の絶縁材としては、紙フェノールやガラス布エポキシ等が使用されており、特に高周波用基板の絶縁材には、電気的特性に優れるガラス布テフロンやアルミナ等が用いられている。高周波用基板でマイクロストリップラインを使用する場合、基板上の波長は実効誘電率の平方根に反比例し、絶縁材の比誘電率が大きくなる程波長は短くなるので、 $1/4$  波長や  $1/8$  波長などを利用した回路の小型化に有利となる。しかし、一般的な有機基板は比誘電率が 5 以下と小さく、また比誘電率の高いアルミナ基板であっても 10 程度であるため、回路の小型化にはそれほど効果的ではない。

【0003】 高周波回路を小型化するには絶縁材の比誘電率を大きくすればよいが、アルミナよりも高い比誘電率をもったセラミック基板は、高価であることの他に、非常に硬くて脆く大型のものが得られ難い、穴あけ等の加工が難しい、比誘電率が一定であるので用途に応じた調整が難しい等の欠点があった。

【0004】 これらの欠点を解決するため、酸化チタン系セラミック等の高誘電率フィラーと絶縁性高分子材料の粉末を混合しプレス成型により基板を作製したり（特開昭 58-166609 号公報参照）、高誘電率フィラーの充填された樹脂ワニスを高誘電率セラミック繊維布基材に含浸させて基板を作製したり（特開平 2-50833 号公報参照）することが提案されている。しかしながら、このような方法では、高価な金型や含浸設備が必要である上に比誘電率も 20 程度の基板しか得られない。

【0005】 一方、コスト的に高価である上記プレス成型法や含浸法を使用せず、樹脂と無機フィラーの複合によって高誘電率基板を製造する試みとして、液状樹脂と高誘電率無機フィラーとを混合する方法があるが、一般

に高誘電率フィラーは粒径が細かく表面積が大きいので樹脂との濡れ性が悪く、高充填して比誘電率を大きくするには自ずと限界があった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らは、以上の状況に鑑み、安価で比誘電率が高く、しかも加工性に優れ大型化が可能な高誘電率絶縁材を開発することを目的として種々検討した結果、チタン酸バリウム系の高誘電率フィラーの充填されたエポキシ樹脂組成物において、シラン系カップリング剤とチタネート系カップリング剤との特定量を併用すると、驚くべきことに、チタネート系カップリング剤を単独で用いた場合よりも著しく樹脂粘度が低下してフィラーの充填量を増加でき、もって接着強度と耐湿性等を高めた高比誘電率のプリント基板を作製することができることを見だし、本発明を完成させたものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂の硬化剤、チタン酸バリウム系フィラー及びカップリング剤を含有してなるエポキシ樹脂組成物において、上記カップリング剤として、シラン系カップリング剤とチタネート系カップリング剤とを重量比率 6 : 4 ~ 9 : 1 とし、それをエポキシ樹脂とチタン酸バリウム系フィラーの合計 100 重量部に対し 0.5 ~ 2 重量部を含有させてなることを特徴とするエポキシ樹脂組成物、及び金属板の少なくとも片面に上記エポキシ樹脂組成物の硬化物を介して銅箔が積層されてなることを特徴とするプリント基板である。

【0008】 以下、さらに詳しく本発明について説明する。

【0009】 本発明に用いられるエポキシ樹脂は、分子内に 1 個又は 2 個以上のエポキシ基を有するものであれば特に制限はなく、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビスフェノール F 型エポキシ樹脂、ビスフェノール AD 型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂等の 1 種又は 2 種以上が使用される。中でも、常温で液状のものが好ましく、特に常温で低粘度のビスフェノール F 型エポキシ樹脂が最適である。

【0010】 本発明に用いられるエポキシ樹脂の硬化剤としては、酸無水物硬化剤、アミン系硬化剤、ポリアミノアミド系硬化剤等通常のもので十分であるが、耐熱性、耐湿性及び電気特性等を考慮すると、アミン系硬化剤が望ましい。

【0011】 本発明に用いられるチタン酸バリウム系フィラーは、比誘電率が 100 以上のものであり、それを例示すれば、チタン酸バリウム、ニオブ添加チタン酸バリウム、ジルコン酸添加チタン酸バリウム等である。その平均粒径としては、0.1 ~ 100  $\mu\text{m}$  特に 0.3 ~ 50  $\mu\text{m}$  が好ましい。なお、比誘電率は、チタン酸バリ

ウム系フィラーの焼結体を製造して測定される。

【0012】本発明において、熱伝導性をさらに向上させるために、アルミナ等の酸化物、窒化アルミニウム、窒化ほう素等の窒化物などの熱伝導性向上剤を、また熱膨張係数を小さくするために溶融シリカ、コーゼライト等の熱膨張低減剤を配合することができる。さらには、ガラスクロス、セラミック繊維、紙等通常のプリント基板に使用されている補強材を使用することもできる。

【0013】本発明に用いられるシラン系カップリング剤としては、ビニルシラン系、メタクリロキシシラン系、エポキシシラン系、アミノシラン系、メルカプトシラン系、クロロプロピルシラン系等をあげることができるが、中でもエポキシシラン系、アミノシラン系、メルカプトシラン系、クロロプロピルシラン系が好ましく、特にエポキシシラン系カップリング剤が最適である。

【0014】一方、本発明に用いられるチタネート系カップリング剤としては、アシレート型、ホスフェート型、アルコラート型、コーディネート型、モノアルコキシ型、テトラアルコキシ型、亜リン酸エステル付加コーディネート型等をあげることができるが、中でもコーディネート型、亜リン酸エステル付加コーディネート型が好ましく、特に粘度低下のためには亜リン酸エステル付加コーディネート型が最適である。

【0015】上記成分の配合割合としては、エポキシ樹脂30～70容積%、チタン酸バリウム系フィラー70～30容積%であることが好ましく、エポキシ樹脂の硬化剤は適切な量が使用される。また、熱伝導性向上剤と熱膨張性低減剤を使用する場合は、エポキシ樹脂とチタン酸バリウム系フィラーの合計に対しそれぞれ10容積%以下の含有量が望ましい。

【0016】一方、カップリング剤については、シラン系カップリング剤とチタネート系カップリング剤とをそれらの合計量で、エポキシ樹脂とチタン酸バリウム系フィラーの合計100重量部に対し0.5～2重量部とする。0.5重量部未満では高充填化の改善効果は少なく、また2重量部をこえてもその効果は増大せず、返って耐熱性と耐湿性が低下する。

【0017】シラン系カップリング剤：チタネート系カップリング剤の重量比率は、6：4～9：1の範囲であることが必要である。シラン系カップリング剤の割合がこれよりも少ないと耐湿性が低下し、一方、これよりも多いと低粘度化ができず、チタン酸バリウム系フィラーの高充填化が困難となる。

【0018】本発明で使用されるプリント基板のベース材としては、紙フェノール、紙エポキシ、ガラス布エポキシ、アルミナ、窒化アルミニウム、チタン酸バリウム系等を使用することができる。しかし、本発明のように、搭載部品からの発熱を効率良く放熱させるには、アルミニウム、アルミニウム合金、銅、銅合金、ニッケ

ル、ニッケル合金、鉄、鉄合金、インバー等の金属板、又はそれらのクラッド板が好適である。

【0019】

【実施例】以下、実施例と比較例をあげてさらに具体的に本発明を説明する。

【0020】実施例1

比誘電率が20000（焼結体での値）で平均粒径が1.5 $\mu$ mであるチタン酸バリウム粉末（富士チタン社製「BT-206」）50容量部、エポキシ樹脂（油化シェル社製「エピコート807」）50容量部、及びチタン酸バリウム粉末とエポキシ樹脂との合計100重量部に対し、エポキシシラン系カップリング剤（信越化学工業社製「KBM-402」）0.7重量部と亜リン酸エステル付加コーディネート型チタネート系カップリング剤（味の素社製「KR-46B」）0.3重量部とを混合し、B型粘度計で温度50℃における粘度及び熱伝導率を測定した。その結果を表1と表2に示す。

【0021】この混合物100重量部とエポキシ樹脂の硬化剤（油化シェル社製「エピキュアZ」）3.6重量部を混合して本発明のエポキシ樹脂組成物を調整し、それをアルミニウム基板（500mm角、1.5mm厚）に80 $\mu$ mの厚みで塗布してから銅箔（35 $\mu$ m厚）をラミネーターで張り合わせ、温度80℃で5時間、その後温度150℃で10時間の熱処理をしてプリント基板を作製した。

【0022】実施例2

エポキシ樹脂54容量部、チタン酸バリウム粉末46容量部、エポキシ樹脂の硬化剤4.0重量部としたこと以外は、実施例1と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調整し、プリント基板を作製した。

【0023】実施例3～6

チタネート系カップリング剤とシラン系カップリング剤の配合量を表1に示す割合としたこと以外は、実施例2と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調整し、プリント基板を作製した。

【0024】実施例7

エポキシ樹脂54容量部、チタン酸バリウム粉末46容量部、平均粒径30 $\mu$ mのアルミナ粉末（旭化成工業社製「P-30」）6容量部及びエポキシ樹脂の硬化剤4.1重量部としたこと以外は、実施例1と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調整した。これを銅板（360mm幅、1.5mm厚）に80 $\mu$ mの厚みで塗布してから銅箔（35 $\mu$ m厚）を張り合わせ、実施例1と同じ条件で熱処理をしてプリント基板を作製した。

【0025】比較例1～3

チタネート系カップリング剤とシラン系カップリング剤の配合量を表1に示した割合としたこと以外は、実施例2と同様にしてエポキシ樹脂組成物を調整し、プリント基板を作製した。

【0026】実施例及び比較例で得られたプリント基板

の比誘電率をインピーダンスアナライザー（YHP社製）で測定した。また、プリント基板の初期とプレッシャークッカーテストPCT（120℃、2気圧、24時間及び100時間）後における銅箔引っ張り強度を測定した。引っ張り強度は、10mm幅の銅箔で90°剥離

試験をテンシロン引っ張り試験機（オリエンテック社製）で測定した。それらの結果を表2に示す。

【0027】

【表1】

		充填剤（容量部）		カップリング剤（重量部）		エポキシ樹脂組成物の粘度 (CPS)
		チタン酸バリウム	アルミナ	シラン系	チタネート系	
実施例	1	50	0	0.7	0.3	1212000
	2	46	0	0.7	0.3	29000
	3	46	0	0.35	0.15	500000
	4	46	0	1.4	0.6	8000
	5	46	0	0.6	0.4	35000
	6	46	0	0.9	0.1	100000
	7	40	6	0.7	0.3	7800
比較例	1	46	0	1.0	0	1287000
	2	46	0	0	1.0	103000
	3	46	0	0.5	0.5	55000

【0028】

【表2】

		比誘電率	ピール強度 (Kg/cm)			熱伝導率 $\times 10^{-8}$ (cal/cm $\cdot$ sec $\cdot$ °C)
			初期	24H	100H	
実施例	1	35	1.8	1.4	1.1	1.83
	2	28	1.8	1.4	1.1	1.77
	3	28	1.6	1.2	1.2	1.77
	4	28	1.5	1.1	1.0	1.77
	5	28	1.8	1.4	1.0	1.77
	6	28	1.8	1.5	1.3	1.77
	7	21	1.8	1.4	1.1	1.95
比較例	1	28	1.8	1.6	1.6	1.77
	2	28	0.8	0.4	0.2	1.77
	3	28	1.8	1.4	0.8	1.77

【0029】表1及び表2から次のことがわかる。実施例1では、チタン酸バリウム粉末の高充填が可能となり、プリント基板の比誘電率が35に達しピール強度も十分に高い。実施例2～7では、チタン酸バリウム粉末の配合量を少なくした分だけ比誘電率が実施例1よりも小さいが、エポキシ樹脂組成物の粘度からみて、チタン酸バリウム粉末の配合量をさらに高めることができる。実施例7のようにアルミナを配合すると熱伝導率が大きくなる。一方、比較例1～3では、実施例2よりもエポ

キシ樹脂組成物の粘度が大きいため、チタン酸バリウム粉末を高充填することができず、比誘電率28が限界である。なお、比較例2と3ではピール強度が小さい。

【0030】

【発明の効果】本発明によれば、比誘電率の調整が可能で高誘電率の絶縁材となるエポキシ樹脂組成物を提供することができる。また、これを使用したメタルベースのプリント基板は、高誘電率、耐水性、耐熱性に優れたものとなる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 K	5/54	N L C	7242-4 J	
	5/56		7242-4 J	
H 0 5 K	1/03	D	7011-4 E	



**JP06172618A**

**MicroPatent Report**

**EPOXY RESIN COMPOSITION AND PRINTED BOARD**

<p><b>[71] Applicant:</b> DENKI KAGAKU KOGYO KK</p> <p><b>[72] Inventors:</b> FUNAKI MIKIMASA;; SAWA HIROAKI; KATO KAZUO . . .</p> <p><b>[21] Application No.:</b> JP04330422</p> <p><b>[22] Filed:</b> 19921210</p> <p><b>[43] Published:</b> 19940621</p> <p><u><b>Retrieve text/document</b></u></p>	<p><b>[No drawing]</b></p>
<p><b>[57] Abstract:</b></p> <p><b>PURPOSE:</b> To obtain an inexpensive printed board, having a high dielectric constant and excellent in water and heat resistance.</p> <p><b>CONSTITUTION:</b> This epoxy resin composition is characterized by regulating the weight ratio of a silane-based coupling agent to a titanate-based coupling agent as coupling agents to (6:4) to (9:1) and including 0.5-2 pts.wt. both the coupling agents in 100 pts.wt. sum total of an epoxy resin and a barium titanate- based filler in an epoxy resin composition comprising the epoxy resin, a curing agent for the epoxy resin, the barium titanate-based filler and the coupling agents.</p> <p>Furthermore, this printed board is prepared by laminating a copper foil through a cured product of the epoxy resin composition onto at least one surface of a metallic plate.</p> <p><b>[51] Int'l Class:</b> C08L06300 B32B01508 B32B01520 C08G05918 C08K00324 C08K00554 C08K00556 H05K00103</p>	